



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 20 914 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 01 C 1/12**  
B 01 J 23/64  
// B 01 J 8/24, C 01 D  
7/00, C 02 F 1/20, B 01 D  
53/36

(AM)

DE 40 20 914 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 20 914.8  
㉔ Anmeldetag: 30. 6. 90  
㉕ Offenlegungstag: 2. 1. 92

㉚ Anmelder:

Solvay Umweltchemie GmbH, 3000 Hannover, DE

㉛ Erfinder:

Bischoff, Michael, Dipl.-Ing. Dr., 3300 Braunschweig,  
DE; Strauss, Günther, 3000 Hannover, DE; Schultz,  
Egon, 3160 Lehrte, DE

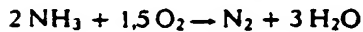
㉜ Verfahren zur Entfernung des Ammoniak-Gehaltes in Gasen

㉞ Beschrieben wird ein Verfahren zur Entfernung oder Verminderung des Gehalts an Ammoniak in Gasen oder in Abwasser. Bei diesem Verfahren entsteht selektiv Stickstoff. Beschrieben werden weiterhin neue Katalysatoren zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren. Anwendbar ist das Verfahren auf Ammoniak enthaltende Abgase industrieller Art, beispielsweise der Soda-Produktion oder auf Kraftwerks-Abgase, sowie zur Entfernung oder Verminderung des Ammoniak- bzw. Ammonium-Ionen-Gehalts in industriellen, landwirtschaftlichen oder kommunalen Abwässern.

DE 40 20 914 A 1

man das erfindungsgemäße Verfahren auf solche Gase an, die Sauerstoff in überstöchiometrischen Mengen enthalten.

Die katalytische Oxidation von Ammoniak zu Stickstoff und Wasser kann durch die folgende Gleichung (II) summarisch wiedergegeben werden:



Das erfindungsgemäße Verfahren kann im katalytischen Festbett oder der katalytischen Wirbelschicht durchgeführt werden. Die katalytische Wirbelschicht ist insofern vorteilhaft, weil bei dieser Verfahrensvariante ein sehr enger Temperaturgradient in der katalytischen Schicht vorliegt und man eine optimale Umsetzungstemperatur leicht ermitteln und auch während der gesamten Umsetzung beibehalten kann.

Gewünschtenfalls kann man das gereinigte Abgas dem noch zu reinigenden Abgas in einem mehr oder weniger großen Anteil beimischen. Hierbei wird einerseits die Gesamtemission verringert, andererseits ist es möglich, den etwaig vorhandenen Gehalt an Sauerstoff im zu reinigenden Abgas zu verringern oder auf einen bestimmten Wert einzustellen.

Das Verfahren ist sehr gut auf Ammoniak enthaltende Abgase der Soda-Produktion, Ammoniak Kraftwerksabgase oder Abluft aus der Großvieh-Haltung anzuwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich weiterhin zur Entfernung oder Verminderung des Gehaltes an Ammoniak oder Ammonium-Ionen in Wasser oder Abwasser, beispielsweise in landwirtschaftlichen Abwässern wie Gülle oder Jauche, industriellen Abwässern oder kommunalen Abwässern.

Hierzu wird das Ammoniak oder Ammonium-Ionen enthaltende Abwasser auf einen pH-Wert oberhalb von etwa 10,5 gebracht, falls es nicht einen solchen pH-Wert bereits aufweist. Dies kann durch Zusatz von Base, beispielsweise Natronlauge, geschehen. Anschließend wird das Ammoniak zweckmäßigerweise durch Einblasen eines Gases aus dem Wasser ausgetrieben ("Strippen"). Als solches "Strippgas" kann kalte oder erhitzte Luft verwendet werden. Besonders zweckmäßig ist es, das gereinigte Abgas, das noch heiß aus der katalytischen Reinigung austritt, als Strippgas zu verwenden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Katalysatoren sind jene, in welchen das Übergangsmetalloxid aus Vanadin-oxiden gebildet ist.

Besonders bevorzugte Katalysatoren enthalten als Edelmetall Palladium.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte katalytisch aktive Gemische weisen eine Mischung von Platin, Palladium, Iridium oder Rhodium mit Vanadiumoxiden auf.

Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Trägerkatalysatoren, in welchen das katalytisch aktive Gemisch auf einen Träger aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Alumosilikat aufgebracht ist. Als Aluminiumoxid können die bekannten Modifikationen, z. B.  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Aluminiumoxid, verwendet werden, als Siliciumdioxid bekannte Modifikationen, z. B. Kieselgel, sowie auch silikatische Materialien. Das katalytisch aktive Gemisch kann im verwendeten Trägerkatalysator in einer mehr oder weniger großen Menge, beispielsweise zwischen etwa 0,01 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators enthalten sein. Bevorzugt sind Trägerkatalysatoren, in denen das katalytisch aktive Gemisch in einer Menge von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trä-

gerkatalysators, enthalten ist.

Liegt das katalytische Gemisch als Vollkontakt vor, d. h. ohne Träger, liegen die Katalysatorpartikel zweckmäßigerweise in Form von Pulvern, Granulaten, Kugeln, Perlen, Extrudat oder anderen Schüttgutformen vor.

Liegt das katalytisch aktive Gemisch auf einem Träger vor, können im Prinzip beliebige Trägerformen eingesetzt werden. Es kann beispielsweise in Form von Pulvern, Granulaten, Kugeln, Perlen, Zylindern, Hohlzylindern oder Hohlkugeln, Extrudat, Schaumkeramik oder Monolith vorliegen. Es ist nicht wesentlich, ob das katalytisch aktive Gemisch homogen oder inhomogen im Träger verteilt vorliegt. Sofern man das erfindungsgemäße Verfahren allerdings in der Wirbelschicht durchführt, empfiehlt es sich, Katalysatorpartikel bzw. Trägerkatalysatorpartikel mit Teilchengrößen von etwa 0,3 bis 2 mm Durchmesser einzusetzen, insbesondere in Form von Granulaten, Kugeln, Perlen oder als gebrochenes Extrudat.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren anwendbaren Edelmetall-Übergangsmetalloxid-Katalysatoren können gewünschtenfalls als Vollkontakt-Katalysatoren, d. h. ohne Träger, vorliegen. Bei ihrer Herstellung verwendet man neben den das Edelmetall und Übergangsmetalloxid liefernden Ausgangskomponenten allenfalls noch ein Bindemittel, beispielsweise Bentonit, Alumosilikat oder Montmorillonit.

Bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren enthalten das katalytisch aktive Edelmetall-Übergangsmetalloxid-Gemisch aufgebracht auf einen Träger aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Alumosilikat. Bei Monolithen kann dieser Träger aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Alumosilikat in Form einer washcoat-Schicht auf inertem Trägermaterial vorliegen. Bei anderen Trägerkatalysator-Formen, insbesondere Schüttgut-Trägerkatalysatoren, besteht der Träger üblicherweise vollständig aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Alumosilikat.

Bevorzugte erfindungsgemäße Trägerkatalysatoren liegen in Form von Strangpreßlingen vor, deren Durchmesser zweckmäßigerweise 1 bis 3 mm beträgt.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren können das katalytisch aktive Gemisch in einem weiten Bereich enthalten, beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators. Bevorzugt sind erfindungsgemäße Trägerkatalysatoren, in welchen das katalytisch aktive Gemisch in einer Menge von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators, enthalten ist.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators als Vollkontakt-Katalysator kann nach Vorgehensweisen erfolgen, wie sie zur Herstellung von Edelmetall-Übergangsmetal-Vollkontaktkatalysatoren bekannt sind. Beispielsweise kann man eine wäßrige Lösung herstellen, welche eine Edelmetall- und eine Übergangsmetal-Verbindung, beispielsweise Palladiumchlorid und Vanadiumchlorid, enthält, und durch Erhöhen des pH-Werts eine Fällung bewirken. Das gefällte Gemisch aus Palladiumhydroxid und Vanadiumhydroxid wird von der verbleibenden wäßrigen Phase abfiltriert, mit einem Bindemittel versetzt und extrudiert. Das Extrudat wird gebrochen und bei hoher Temperatur, beispielsweise 400 bis 700°C, während einer Zeitdauer von beispielsweise bis zu 3 Stunden kalziniert. Auf diese Weise erhält man einen Vollkontaktkatalysator mit homogenem Edelmetall-Übergangsmetalloxid-Gemisch.

0,0388 g Platin enthielt, bei Raumtemperatur getränkt. Nach etwa 30 Minuten war die Lösung vollständig von den Strangpreßlingen aufgesogen. Der Träger wurde dann etwa 16 Stunden lang bei 80°C getrocknet und anschließend etwa 1 Stunde lang bei etwa 550°C kalziniert.

Ausbeute: etwa 38,8 g des fertigen, Vanadiumoxide und Platin enthaltenden Trägerkatalysators.

## 1.2 Anwendung des Trägerkatalysators zur Entfernung des Ammoniakgehalts in mit Ammoniak belasteten Gasen

Verwendet wurde ein Reaktor mit einem Katalysatorvolumen von 50 ml. Als Vanadiumoxide und Platin enthaltender Trägerkatalysator wurden die gemäß 1.1. hergestellten Strangpreßlinge eingesetzt. Als zu reinigendes Gas wurde Luft mit einem Gehalt mit etwa 1000 ppm Ammoniak verwendet. Diese Ammoniak enthaltende Luft wurde zunächst auf 300°C aufgeheizt und über den Reaktor geleitet. Der Volumenstrom betrug etwa 800 l/Stunde. Das den Reaktor verlassende Gas wies weniger als 50 ppm NO, und weniger als 50 ppm N<sub>2</sub>O auf. Ammoniak war nicht mehr nachweisbar.

## 2. Herstellung und Anwendung eines Palladium und Vanadinoxid enthaltenden Trägerkatalysators

### 2.1 Herstellung des Trägerkatalysators

Als Träger wurden  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Partikel in Form (H-D-Träger der Fa. Condea) verwendet.

#### 2.1.1. Aufbringen des Vanadinoxids

In 36 ml Wasser wurden bei 60°C 45,8 g Oxalsäure gelöst und 17,0 g Ammoniumvanadat unter Rühren aufgelöst. Es wurde ein Temperaturanstieg auf etwa 80°C in der Lösung beobachtet. Dann wurden 66,0 g des  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Trägers in die Lösung eingegeben. Das Trägermaterial wurde dann 30 Minuten bei 80°C mit der Lösung getränkt und dann bei 80°C eingedampft. Anschließend erfolgte eine Nachtrocknung über 70 Stunden bei 70°C. Der getränkte Träger wurde dann auf 550°C gebracht und dann eine Stunde lang bei dieser Temperatur kalziniert.

Es wurden etwa 81,5 g des Vanadiumoxide enthaltenden Trägers erhalten.

#### 2.1.2 Aufbringen von Palladium auf den Vanadiumoxide enthaltenden Träger

Das gemäß 2.1.1. hergestellte Vanadiumoxide enthaltende Trägermaterial wurde mit 62,8 g einer wäßrigen Tetraminpalladiumhydroxid-Lösung, die insgesamt 0,163 g Palladium enthielt, getränkt. Die Temperatur wurde 2 Stunden lang bei 80°C gehalten. Nach dieser Zeit war die Lösung vom Trägermaterial aufgesogen. Der Träger wurde dann etwa 16 Stunden bei 70°C getrocknet, auf 550°C gebracht und anschließend etwa 1 Stunde lang bei dieser Temperatur kalziniert.

Ausbeute: etwa 81,6 g des fertigen Vanadiumoxide und Palladium enthaltenden Trägerkatalysators.

## 2.2 Anwendung des Trägerkatalysators zur Entfernung des Ammoniakgehaltes in mit Ammoniak belasteten Gasen.

Verwendet wurden 30 g des gemäß 2.1. hergestellten Trägerkatalysators. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie unter 1.2. beschrieben, jedoch bei einer Temperatur von 375°C. Das den Reaktor verlassende Gas wies einen Ammoniakgehalt von weniger als 10 ppm Ammoniak auf, weniger als 25 ppm N<sub>2</sub>O und weniger als 10 ppm NO.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung oder Verminderung des Ammoniakgehalts aus mit Ammoniak belasteten Gasen unter selektiver Stickstoffbildung, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Ammoniak belastete Gas bei einer Temperatur zwischen 20 und 500°C mit einem Katalysator kontaktiert, der ein katalytisch aktives Gemisch aus Edelmetall und Übergangsmetalloxid im Molverhältnis 1 : 10 bis 1 : 200 aufweist und bei welchem das Edelmetall ausgewählt ist aus der Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und deren Gemischen umfassenden Gruppe und das Übergangsmetalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe der Molybdänoxide, Vanadiumoxide und deren Gemischen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Ammoniak belastete, Sauerstoff enthaltende Gase einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren in der Wirbelschicht durchführt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Gase mit einem Ammoniak-Gehalt von etwa 100 bis 40 000 ppm behandelt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniak enthaltendes Gas Abgase der Soda-Produktion, einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniak enthaltende Gase solche Gase einsetzt, die erhalten werden, indem man Ammoniak oder Ammonium-Ionen enthaltende Wässer oder Abwässer auf einen pH-Wert oberhalb von etwa 10,5 bringt und das nunmehr im Wasser oder Abwasser enthaltene Ammoniak austreibt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das katalytisch gereinigte Gas teilweise oder vollständig rückführt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das katalytisch aktive Gemisch, auf einen Träger aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Alumosilikat aufgebracht, als Trägerkatalysator einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkatalysator das katalytisch aktive Gemisch in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators, enthält.
10. Katalysator auf Basis von Gemischen von Edelmetall und Übergangsmetalloxid im Molverhältnis 1 : 10 bis 1 : 200, wobei das Edelmetall ausgewählt ist aus der Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und deren Gemischen umfassenden Gruppe und das Übergangsmetalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe der Molybdänoxide, Vanadiumoxide und deren Gemischen.
11. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetalloxid ein Vanadi-

File copy

### Certificate of Translation

I, the below-named translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below;

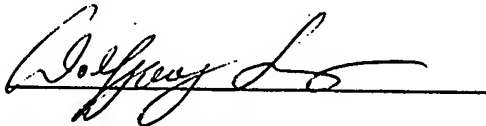
That I am knowledgeable in the English language and in the German language in which the below-identified German patent was published, and that I believe the English translation of the German patents is a true and complete translation of the patent. (Reference: German unexamined patent DE 40 20 914 A1)

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Date: April 24, 1998

Wolfgang E. Stutius

*Name of the translator*



*Signature of the translator*

80 Country Drive  
Weston, MA 02193-1165

*Post Office Address*

(12) Unexamined patent application

(10) DE 40 20 914 A1

(71) Applicant: Solvay Umweltchemie GmbH, 3000 Hannover, DE

(72) Inventor: Bischff, Michael, Dipl.-Ing., Dr. 3300 Braunschweig, DE; Strauuss, Günther, 3000 Hannover, DE; Schultz, Egon, 3160 Lehrte, DE

(54) Method for removing ammonia from gases

(57) A method is described for removing or lowering the concentration of ammonia in gases or in waste water. This method selectively generates nitrogen. Also described are new catalysts to be used with the method of the invention.

The method can be applied to industrial waste gases containing ammonia, for example to waste gases generated in the production of soda or to exhaust gases from power plants, as well as for removing or lowering the concentration of ammonia or the concentration of ammonium ions in industrial, agricultural or municipal waste water.

## Description

The present invention relates to the removal of or lowering of the concentration of ammonia in gases.

Ammonia is essential for various industrial processes, for example for the reduction of nitrogen oxides in exhaust gases from power plants, and is also used in significant quantities in the production of soda. Waste gases and also waste water are produced which contain ammonia or, in the case of wastewater at a corresponding pH value, ammonia or ammonium ions.

Ammonia or ammonium ions in waste gas or wastewater also originates from the microbiological decomposition of nitrite or nitrate, from the air exhausted by animal farms as well as from municipal wastewater.

It is known that the release of ammonia causes noxious odors and poses a health hazard at higher concentrations.

Ammonia can be removed economically by catalytic decomposition. Catalytic decomposition of ammonia in the gas phase with platinum catalysts is known from the manufacture of nitric acid. Platinum is very active and causes ammonia to decompose at temperatures as low as 200°C. Pure platinum catalysts, however, can not be used effectively for cleaning waste air, because a temperature-dependent portion of the ammonia is converted into di-nitrogen-mono-oxide and nitrogen-mono-oxide. Di-nitrogen-mono-oxide is commonly believed to contribute to the greenhouse effect, whereas nitrogen-mono-oxide is a health hazard.

Catalysts which cause ammonia to decompose by selectively forming nitrogen are known in the art. Particularly selective is molybdenum-trioxide and vanadium-pentoxide. These two catalysts have a relatively low activity.

It is the object of the present invention to provide a novel and economical method for removing ammonia from gases.

In particular, it is an object of the invention, to provide a method for decomposing ammonia and gases, wherein ammonia is removed by forming nitrogen and possibly

water without loading the gas with undesirable quantities of nitrogen oxides and di-nitrogen-mono-oxide.

In the following, there is provided a method for removing or lowering the concentration of ammonia from gases which are loaded with ammonia, by selectively forming nitrogen while essentially preventing the formation of nitrogen oxides, in particular di-nitrogen-mono-oxide. The method can be used in particular for the processing gases containing ammonia, for example industrial waste gases, such as waste gases from the soda production or the exhaust gases of power plants, agricultural waste gases, for example exhaust from large animal farms, and after an appropriate pre-treatment, also for removing ammonia or ammonium ions from water and wastewater, for example from agricultural wastewater such as liquid manure, or from municipal waste water.

The invention is related to a method for removing ammonia or lowering the ammonia contents from gases loaded with ammonia by selectively forming nitrogen, which is characterized in that the gas loaded with ammonia contacts a catalyst at a temperature between 20 and 500°C which contains a catalytically active mixture of a noble metal and a transition metal oxide in a molar ratio of 1:10 to 1:200, wherein the noble metal is selected from the group containing platinum, palladium, rhodium, iridium and mixtures thereof, and wherein the transition metal oxide is selected from the group containing the molybdenum oxide, vanadium oxide and mixtures thereof.

The preferred noble metal is palladium. The preferred transition metal oxide is vanadium oxide.

Another object of the invention is directed to a particularly advantageous catalyst for carrying out the method described above, based on catalytically active mixtures of noble metals and transition metals oxides in a molar ratio of 1:10 to 1:200, wherein the noble metal is selected from the group containing platinum, palladium, rhodium, iridium and mixtures thereof, and wherein the transition metal oxide is selected from the group containing the molybdenum oxide, vanadium oxide and mixtures thereof.

The term "vanadium oxide" includes oxides of vanadium with the known oxidation stages + 2, + 3, + 4, + 5, which are known to occur in vanadium. The term "vanadium

oxide" also includes mixtures of oxides.

The term "molybdenum oxide" includes oxides of molybdenum with the known oxidation stages + 2, + 3, + 4, + 5 or + 6, which are known to occur in molybdenum. The term "molybdenum oxide" also includes mixtures of oxides.

The temperature is preferably 100°C to 400°C, more preferably 250°C to 400°C.

With the present invention, gases containing ammonia from any source can be treated as long as these gases are essentially free of substances which are known to poison catalysts containing platinum, palladium, rhodium, iridium, molybdenum and vanadium or which can attack the carrier material. Water vapor present in these gases does not cause problems. The success of the method of the invention is also not affected by the presence of organic compounds, for example aliphatic carbohydrates or alcohols, aldehydes or similar substances in the gases to be purified. Consequently, gases containing organic compounds can be purified. Gases which do not contain organic compounds, can also be purified. It is not necessary at all to mix in organic substances.

The ammonia content of the gas to be treated varies over a wide range. For example, gases with an ammonia content between 100 and 40,000 ppm can be treated.

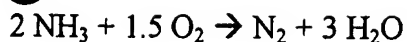
The method can be applied to essentially oxygen free gases. In this case, the existing ammonia is converted according to equation (I) into essentially nitrogen and hydrogen:



The method can also be applied to gases which contain oxygen in a concentration which is smaller than the concentration required for a stoichiometrically complete oxidation of the ammonia to nitrogen and water. For safety reasons, however, most gases used contain at least enough oxygen to completely oxidize the bound hydrogen. The method of the invention is advantageously used with gases which contain oxygen in excess of the stoichiometric quantity.

The catalytic oxidation of ammonia to nitrogen and water can be summarized in the following equation (II):





The method of the invention can be carried out in the catalytic fixed bed or in the catalytic fluidized bed. With the catalytic fluidized bed, a small temperatures gradient can advantageously be maintained in the catalytic layer, so that an optimum reaction temperature can be easy established and maintained during the entire reaction.

The purified waste gas in various proportions can also be admixed to the waste gas which still has to be cleaned. This not only reduces the total emission, but also reduces the oxygen concentration in the waste gas to be cleaned which can then be adjusted to a predetermined value.

The method can be advantageously applied to waste gases from the soda production, to exhaust gases containing ammonia from power plants or to the exhaust from large animal farms, all of which contain ammonia.

The method of the invention can also be used to remove or lower the concentration of ammonia or ammonium ions in water or wastewater, for example in agricultural wastewater such as liquid manure, industrial wastewater or municipal wastewater.

The wastewater containing ammonia or ammonium ions is adjusted to a pH value above approximately 10.5, unless the pH value is already in that range. The pH value can be adjusted by adding a base, for example soda lye. Subsequently, the ammonia is advantageously driven from the water by injecting a gas ("stripping"). Such "strip gas" can be cold air or heated air. Most advantageously, the hot purified waste gas exiting the catalytic purification is used as strip gas.

In the present invention, the preferred catalysts are formed from transition metal oxides comprising vanadium oxides.

Most preferred catalysts contain palladium as the noble metal.

In the present invention, the more preferred catalytically active mixtures contain a mixture of platinum, palladium, iridium or rhodium with vanadium oxides.

Most preferred are the carrier catalysts of the invention, wherein the catalytically active mixture has been applied to a carrier made of silicon dioxide, aluminum oxide or

aluminum silicate. The aluminum oxides can be modifications known in the art, e.g.  $\alpha$ - or  $\gamma$ -aluminum oxide, while silicon dioxide includes modifications known in the art, e.g. silica gel, as well as other silicates. The concentration of the catalytically active mixture in the carrier catalysts can be between the about 0.01 and 20 wt.% relative to the total weight of the carrier catalyst. Preferred are carrier catalysts with a concentration of the catalytically active mixture between about 0.1 and 10 wt.% relative to the total weight of the carrier catalyst.

If the catalytic mixture makes continuous contact, i.e. does not have a carrier, then the catalyst particles are advantageously provided in the form of powders, granulates, spheres, pearls, extruded particles or in another dry bulk form.

If the catalytically active mixture is disposed on a carrier, then the carrier can essentially have any form. The mixture can be, for example, in the form of powders, granulates, spheres, pearls, cylinders, hollow cylinders or hollow spheres, extruded parts, ceramic foam or of monolithic construction. The catalytically active mixture need not be distributed on the carrier homogeneously or inhomogeneously. However, if a fluidized bed is used to carry out the method of the invention, then the catalysts particles or carrier catalysts particles advantageously have a diameter between approximately 0.3 and 2 mm, and are in the form of granulates, spheres, pearls or crushed extruded particles.

If desired, the noble metal - transition metal oxide - catalysts to be employed with the method of the invention can also have the form of continuous contact catalysts, i.e. without a carrier. These catalysts are manufactured by adding binders such as bentonite, aluminum silicate or montmorillonite, to the starting materials which provide the noble metal and the transition metal oxide.

According to the invention, preferred catalysts contains the catalytically active noble metal - transition metal oxide - mixture which is applied to a carrier made of silicon dioxide, aluminum oxide or aluminum silicate. With a monolithic design, the carrier can be silicon dioxide, aluminum oxide or aluminum silicate in the form of a wash coat on an inert carrier material. With differently constructed carrier catalysts, in particular dry solids catalysts, the carrier is usually made entirely from silicon dioxide, aluminum oxide

or aluminum silicate.

According to the invention, preferred carrier catalysts are in the form of pressed strands with a diameter of advantageously between 1 and 3 mm.

The carrier catalysts of the invention can contain the catalytically active mixture over a wide compositional range, for example in an amount of 0.01 to 20 wt.% relative to the total weight of the carrier catalyst. Preferably, the carrier catalysts of the invention have a catalytically active mixture in a concentration of about 0.1 to 10 wt.% relative to the total weight of the carrier catalyst.

The catalyst of the invention in the form of a continuous contact catalyst can be manufactured with the known method for manufacturing noble metal - transition metal - continuous contact catalysts. For example, an aqueous solution can be prepared which contains a noble metal compound and a transition metal compound, for example palladium chloride and vanadium chloride. The solution is then precipitated by increasing the pH value. The precipitated mixture of palladium hydroxide and vanadium hydroxide is filtered from the remaining aqueous phase, mixed with a binder and extruded. The extruded material is broken up and calcined at a high temperature, for example 400 to 700°C, for a period of, e.g., up to 3 hours. A continuous contact catalysts with a homogeneous noble metal - transition metal oxide - mixture is thereby produced.

The noble metal - transition metal oxide - carrier catalyst is produced with the same method which is conventionally used for manufacturing such noble metal-transition metal oxide-carrier catalyst. Monolithic carrier catalysts are manufactured, for example, by the following method: a monolithic carrier is coated with a wash coat by immersing the monolithic carrier catalyst in a slurry of silicate, aluminum oxide or aluminum silicate. The monolithic carrier is then removed from the slurry and dried. The monolithic carrier is thereby provided with a corresponding carrier layer. Subsequently, the catalytically active mixture of noble metal and transition metal oxide is applied. For this purpose, the coated monoliths can be immersed in an aqueous or alcohol solution which contains a solution of the salts of platinum, palladium, iridium and/or rhodium as well as of vanadium and/or molybdenum. A freshly prepared slurry of a noble metal-

transition metal oxide-hydroxide mixture can also be used instead of the solution.

Instead of immersing the monolithic in a solution or slurry, the solution or slurry can also be applied by spraying the same onto the monoliths, for example in conventional impregnating vessels.

Similarly, other forms of carrier catalysts can be manufactured with the conventional method used for manufacturing catalysts. For example, commercially available silicon dioxide, aluminum oxide or aluminum silicate carriers can be employed. The BET surface area can be between 1 and 800 m<sup>2</sup>. Noble metal salts or complex noble metal compounds as well as transition metal compounds can be applied to such carriers by impregnation, spraying or precipitation and subsequently dried and calcined. For example, the carrier particles can be impregnated or sprayed with a solution or suspension of noble metal salts or complex noble metal compounds and transition metal compounds in water or in an organic solvent, such as a lower alcohol like ethanol or ketone or mixtures thereof, thereafter dried and then calcined at temperatures up to 700°C, for example between 400 and 700°C. The carrier catalysts then contain a mixture of noble metal and transition metal oxide and are fully operational.

The device for carrying out the method of the invention can be of very simple construction. The conventional fixed bed or fluidized bed reactors used here have openings for supplying the waste gas to be purified, openings for discharging the purified waste gas and, if necessary, openings for positioning temperature control devices.

If necessary, devices for heating the monolithic and/or the fixed bed or fluidized bed reactor can also be provided. Advantageously, devices are provided for heating the waste gas to be purified and for cooling the purified waste gas. This can be done efficiently by using heat exchangers which may be coupled to each other.

Devices can also be provided for returning the purified waste gas while simultaneously admixing the waste gas to be purified.

If ammonia or material containing ammonium ions are to be removed from wastewater, then an additional device is required for transporting the ammonia or the ammonium ions, respectively, of the aqueous solution into the gas phase. Preferably, a closed

container is provided which has an inlet for the wastewater containing the ammonia or the ammonium ions, an outlet for the purified wastewater, an inlet for strip gas, an inlet for a base such as soda lye, a measurement device for measuring the pH value and the temperature, a stirrer and an exhaust for the gas containing the released ammonia.

Other modifications of the device are apparent to those skilled in the art. For example, several reactors can be cascaded. Measurement devices for measuring the ammonia concentration or the ammonium ion concentration in the waste gas to be purified or in the aqueous solution to be purified can also be provided, as well as measurement devices for measuring the ammonia content in the purified waste gas or in the purified wastewater, etc.

The following example is intended to describe the method of the invention without limiting the scope of the invention.

### Examples

#### 1. Manufacture and application of a carrier catalyst containing platinum and vanadium oxide

##### 1.1 Manufacture of the carrier catalyst

The carriers are  $\gamma$ -aluminum oxide pressed strands with a diameter of 1.6 mm and a BET surface of 200 m<sup>2</sup>/g.

##### 1.1.1 Application of the vanadium oxide

22.9 g oxalic acid and, at a higher temperature, approximately 8.5 g ammonium vanadate (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) were dissolved in 18 ml water.

33 g of the pressed strands mentioned above were impregnate with this solution at approximately 80°C. The solution was completely absorbed by the pressed strands after approximately 30 minutes. The impregnated carrier particles were then dried at 80°C for approximately 18 hours and subsequently calcined at approximately 55°C.

Approximately 38.8 g of the pressed strands containing vanadium oxides was obtained.

##### 1.1.2 Application of platinum on the pressed strands containing vanadium oxide

The vanadium oxides prepared according to 1.1.1 were impregnated at room temperature in 20 ml of an aqueous tetramine platinum hydroxide solution which contained a total of 0.0388 g platinum. The solution was completely absorbed by the pressed strands after approximately 30 minutes. The carrier was thereafter dried for approximately 16 hours at 80°C and subsequently calcined for approximately 1 hour at approximately 550°C.

Yield: approximately 38.8 g of the completed carrier catalyst containing vanadium oxide and platinum.

## 1.2 Application of the carrier catalyst for removing the ammonia contents from gases loaded with ammonia

A reactor with a catalyst volume of 50 ml was used. The pressed strands of 1.1 were used as carrier catalyst containing vanadium oxide and platinum. The gas to be purified was air with an ammonia concentration of approximately 1000 ppm. The air containing the ammonia was heated initially to 300°C and directed across the reactor. The volume flow was approximately 800 l/hour. The gas leaving the reactor contained less than 50 ppm NO and less than 50 ppm N<sub>2</sub>O. Residual ammonia could no longer be detected.

## 2. Manufacture and application of a carrier catalyst containing palladium and vanadium oxide

### 2.1 Manufacture of the carrier catalyst

The carriers are  $\gamma$ -aluminum oxide particles in the form of (H-D-Carriers from the company Condea).

#### 2.1.1 Application of the vanadium oxide

45.8 g oxalic acid and 17.0 g ammonium vanadate was dissolved in 36 ml water at 60°C under constant stirring. The temperature of the solution increased to approximately 80°C. Thereafter, 66.0 g of the  $\gamma$ -aluminum oxide carrier was added to the solution. The carrier material was then impregnated for 30 minutes at 80°C with the solution and then concentrated at 80°C. The product was then dried further for 70 hours at 70°C. The impregnated carrier was then heated to 550°C and calcined for one hour at this temperature.

Approximately 81.5 g of the carrier containing vanadium oxide was obtained.

#### 2.1.2 Application of platinum on the carriers containing vanadium oxide

The carrier material containing the vanadium oxides prepared according to 2.1.1 was soaked in 62.8 g of an aqueous tetramine palladium hydroxide solution which contained a total of 0.163 g palladium. The temperature was maintained at 80°C for 2 hours. The solution was completely absorbed by the carrier material at that time. The carrier was thereafter dried for about 16 hours at 70°C, then heated to 550°C and calcined for about 1 hour at that temperature.

Yield: approximately 81.6 g of the completed carrier catalyst containing vanadium oxide and palladium.

#### 2.2 Application of the carrier catalyst for removing the ammonia contents from gases loaded with ammonia

Approximately 30 g of the carrier catalyst prepared according to 2.1 was used. The experiment was conducted in the same manner as described under 1.2, however at a temperature of 375°C. The gas leaving the reactor contained less than 100 ppm ammonia, less than 25 ppm  $N_2O$  and less than 10 ppm NO.

## Claims

1. A method for removing or reducing the ammonia contents of gases loaded with ammonia by selectively forming nitrogen, characterized in that the gas loaded with ammonia is brought into contact with a catalyst at a temperature between 20 and 500°C, wherein the catalyst contains a catalytically active mixture of noble metal and transition metal oxide in a molar ratio of 1:10 to 1:200 and wherein the noble metal is selected from the group consisting of platinum, palladium, rhodium, iridium and their mixtures and wherein the transition metal oxide is selected from the group consisting of molybdenum oxide, vanadium oxide and their mixtures.
2. The method of claim 1, characterized in that gases loaded with ammonia and containing oxygen are employed.
3. The method of claims 1 or 2, characterized in that the method is carried out in a fluidized bed.
4. The method according to one of the preceding claims, characterized in that the gases which are treated, have an ammonia concentration of approximately 100 to 40,000 ppm.
5. The method of claim 1, characterized in that the gases containing ammonia are waste gases from the soda production.
6. The method of claim 1, characterized in that the gases containing ammonia are waste gases obtained by adjusting the pH value of aqueous solutions or wastewater containing ammonia or ammonium ions to above approximately 10.5, thereby driving out the ammonia contained in the water or wastewater.
7. The method according to one of the preceding claims, characterized in that the catalytically purified gas is returned partially or completely.
8. The method according to one of the preceding claims, characterized in that the catalytically active mixture which is applied to a carrier made of silicon dioxide, aluminum oxide or aluminum silicate, is used as a carrier catalyst.